

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 04041676  
PUBLICATION DATE : 12-02-92

APPLICATION DATE : 07-06-90  
APPLICATION NUMBER : 02149331

APPLICANT : TANAKA KIKINZOKU KOGYO KK;

INVENTOR : YANAI JUNICHI;

INT.CL. : C23C 18/08

TITLE : FORMATION OF THIN METAL FILM ON HEAT RESISTANT SUBSTRATE

ABSTRACT : PURPOSE: To very simply form a thin film having superior oxidation resistance by coating a metal having inferior oxidation resistance with a mixture of resinate of a metal, principally a noble metal with a small amt. of an org. solvent, drying and baking the resulting film.

CONSTITUTION: An org. solvent such as terpineol is added to resinate of a metal selected from among Pt, Au, Ag, Pd, Rh, Ir, Ru, Cu and Ni, principally the noble metals having superior oxidation resistance by 5-30% of the amt. of the metal resinate so as to form a uniform thin film of about 0.1-0.5 $\mu$ m thickness by single coating, drying and baking. They are mixed, a metal substrate is coated with the mixture and the resulting film is dried, baked at 300-400°C in the air and further baked at 500-900°C in a reducing gas or in an inert gaseous atmosphere contg. a reducing gas.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio

95-7-Ni  
← 9-17

AN 1992-041676 JAPIO  
TI FORMATION OF THIN METAL FILM ON HEAT RESISTANT SUBSTRATE  
IN YANAI JUNICHI  
PA TANAKA KIKINZOKU KOGYO KK  
PI JP 04041676 A 19920212 Heisei.  
AI JP 1990-149331 (JP02149331 Heisei) 19900607  
PRAI JP 1990-149331 19900607  
SO PATENT ABSTRACTS OF JAPAN (CD-ROM), Unexamined Applications, Vol. 1992  
AB PURPOSE: To very simply form a thin film having superior oxidation resistance by coating a metal having inferior oxidation resistance with a mixture of resinate of a metal, principally a noble metal with a small amt. of an org. solvent, drying and baking the resulting film.  
CONSTITUTION: An org. solvent such as terpineol is added to resinate of a metal selected from among Pt, Au, Ag, Pd, Rh, Ir, Ru, Cu and Ni, principally the noble metals having superior oxidation resistance by 5-30% of the amt. of the metal resinate so as to form a uniform thin film of about 0.1-0.5 $\mu$ m thickness by single coating, drying and baking. They are mixed, a metal substrate is coated with the mixture and the resulting film is dried, baked at 300-400 $^{\circ}$ C in the air and further baked at 500-900 $^{\circ}$ C in a reducing gas or in an inert gaseous atmosphere contg. a reducing gas.  
COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio

AN 1992-100020 [13] WPIDS  
 DNC C1992-046459  
 TI Mfg. metal thin film prodn. oxidn. resistant matrix e.g. tungsten - by  
 applying metal resinate and organic solvent mixt. to metal matrix, drying  
 and firing in air and reducing gas atmos., respectively.  
 DC M13  
 PA (TANI) TANAKA KIKINZOKU KOGYO KK  
 CYC 1  
 PI JP 04041676 A 19920212 (199213)\* 4p <--  
 JP 2885886 B2 19990426 (199922) 4p  
 ADT JP 04041676 A JP 1990-149331 19900607; JP 2885886 B2 JP 1990-149331  
 19900607  
 FDT JP 2885886 B2 Previous Publ. JP 04041676  
 PRAI JP 1990-149331 19900607  
 AB JP 04041676 A UPAB: 19931006  
 Metal thin film of oxidation resistant metal or metal alloy on a metal  
 matrix, is formed by applying a mixt. of a metal resinate and an organic  
 solvent on the metal matrix, drying the applied mixt, firing the metal  
 matrix at 300-400 deg. C in air, followed by firing it in reducing gas, or  
 reducing gas-contg. inert gas atmos. at 500-900 deg.C.  
 USE - Used for forming metal thin film on a metal matrix such as W or  
 Mo, improving adherence of coatings, and oxidn. resistance.  
 0/0

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平4-41676

⑮ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 23 C 18/08

識別記号 庁内整理番号  
6919-4K

⑬ 公開 平成4年(1992)2月12日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 耐熱基材への金属薄膜形成方法

⑰ 特 願 平2-149331

⑱ 出 願 平2(1990)6月7日

⑲ 発 明 者 谷 内 淳 一 神奈川県平塚市新町2番73号 田中貴金属工業株式会社技術開発センター内

⑳ 出 願 人 田中貴金属工業株式会社 東京都中央区日本橋茅場町2丁目6番6号

明 細 書

1. 発明の名称

耐熱基材への金属薄膜形成方法

2. 特許請求の範囲

(1) 金属基材に耐酸化性の金属または金属合金の薄膜を形成する方法において、金属レジネードと有機溶媒の混合物を該金属基材に塗布、乾燥したのち、300～400℃大気中で焼成し、次いで還元性ガスまたは還元性ガスを含む不活性ガス雰囲気中で500～900℃焼成することを特徴とする耐熱基材への金属薄膜形成方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、工業材料として特に耐熱材料として有用なタングステンやモリブデン等の金属基材上に金属の薄膜を形成する方法に関するものである。

(従来技術とその問題点)

タングステンやモリブデン等の高温強度に優れた耐熱材料は抵抗体や発熱体等に利用されているが、高温の酸化雰囲気中で用いると、酸化して上

記の抵抗体や発熱体としての性能が低下するだけでなく、該耐熱材料が薄い板状の薄い線状の場合では亀裂や断線等の弊害となるため、酸化雰囲気中で高温で使用する材料としては貴金属を用いられているが、該貴金属は高価であるためその改良として、各種の複合材料が用いられている。

その複合材料の製法としては①酸化性に優れた貴金属の板状のものを張り合わせるものや、薄膜層を形成する方法として、スパッタリング法、蒸着法、電気メッキ法、ペースト法などがあるが、薄膜(1μ以下)を形成する方法となるとスパッタリング法、蒸着法、電気メッキ法、がわかるものであるが、スパッタリング法、蒸着法は装置が高価であることと工業的な量産性に欠ける点があり、電気メッキ法では細部へのメッキが困難であるのと密着性に欠けることや電着させる金属を任意に選択するにはメッキ液の種類が十分ではなく、開発をする必要とする等の問題がある。

(発明の目的)

本発明は上記従来法の欠点を解決するために成

されたもので、高温強度に優れる耐熱材料で抵抗体や発熱体等に利用されているタングステンやモリブデン等の基材上に耐酸化性を向上させるための金属薄膜を形成する方法を提供するものである。(問題点を解決するための手段)

本発明は、金属基材に耐酸化性の金属または金属合金の薄膜を形成する方法において、金属レジネートと有機溶媒の混合物を該金属基材に塗布、乾燥したのち、300～400℃大気中で焼成し、次いで還元性ガスまたは還元性ガスを含む不活性ガス雰囲気中で500～900℃焼成することを特徴とする耐熱基材への金属薄膜形成方法である。

本発明の詳細について説明する。

耐酸化性の金属または金属合金の薄膜を形成する方法は、金属として耐酸化性に優れた性能を持つ貴金属を基とするもので、白金、金、銀、パラジウム、ロジウム、イリジウム、ルテニウム、銅およびニッケルより選ばれた金属のレジネートを用いるものである。

該金属レジネートは350℃以下で熱分解して

金属となるものでなくてはならない。

上記の350℃以下で熱分解する金属レジネートであれば市販品を用いても良いが、有機酸をアンモニアまたはトリエチルアミンで中和した溶液に、数%程度の金属の塩化物または硝酸塩の水溶液を攪拌下でゆっくり加えて油状のレジネートを生成させ、ついで、クロロホルムに該油状のレジネートを抽出し水洗浄したのち、エバポレーションすると金属のレジネートが得られる。

前記の有機酸には、ネオペンタン酸、ネオヘプタン酸、ネオノナン酸、ネオデカン酸、n-ヘプタン酸、2-エチルヘキサン酸のうちから選んで用いられる。

上記で得られた金属レジネートであれば350℃以下の熱分解で金属となるものが得られるばかりでなく、形成した薄膜に有害となるような不純物が残らないのでより好ましいものである。

有機溶媒としてはタービネオール等で良く、その加える量は薄膜形成の厚みと塗布操作等を考慮して変えることができるが、一回の塗布、乾燥、

焼成して0.1～0.5μm程度の厚みが得られ均一な薄膜を得やすいのは金属レジネートに対して5～30%である。

以上で調製した金属レジネートと有機溶媒の混合したものを耐熱基材上に塗布する方法は、筆塗り法、スクリーン印刷法、スタンプ法、スプレー法、ディッピング法、スピニング法から基材の形状や薄膜形成のさせかた(部分的か全体的か等)により選択できる。

該塗布したのち室温で約10分間乾燥したのち、350℃で約10分間焼成する。

ついで、水素等の還元性ガス雰囲気中で500～900℃で約10分間加熱して完全に金属化させると目的とする耐酸化性金属薄膜層が基材上に密着力の優れたもので得られる。

以下、本発明に係わる実施例を記載するが、該実施例は本発明を限定するものではない。

#### (実施例1)

タングステン基板(25.4mm×25.4mm×厚さ1.2mm)上に2-エチルヘキサン酸とトリ

エチルアミンの中和した溶液に塩化白金酸カリウム溶液を40℃でゆっくり反応させクロロホルムに抽出したのち、水洗浄し、エバポレーションして得た白金レジネートに対し7%のタービネオールを加えて混合したものを、スクリーン印刷法で塗布し、室温(20℃)で10分間乾燥したのち、350℃大気中で10分間焼成し、ついで水素ガス雰囲気中の電気炉で700℃で10分間焼成したところ、タングステン基板上に白金の0.5μmの厚さの均一な薄膜を形成できた。

ここで得た、タングステン基板上に形成した白金薄膜をテーピング法により密着強度を確認したところ全く剥がれることがなかった。

また、大気中で1000℃30分間加熱したところ、白金の薄膜を形成させた面は酸化することがなかったが、白金の薄膜を形成させなかった面はタングステンが酸化してしまった。

#### (実施例2)

タングステン基板に代えてモリブデン基板(25.4mm×25.4mm×厚さ1.2mm)を用

特開平4-41676(3)

いたほかは実施例1と同様に操作して白金の薄膜を形成させたところ、実施例1と同様の結果が得られた。

(実施例3)

ネオデカン酸をトリエチルアミンまたはアンモニアで中和した溶液にそれぞれの金属の塩化物または硝酸塩溶液として塩化金酸カリウム溶液、塩化金(Ⅲ)溶液、硝酸銀溶液、塩化パラジウム酸カリウム溶液、塩化パラジウム溶液、塩化ロジウム酸カリウム溶液、硝酸ロジウム溶液、塩化ロジウム溶液、塩化イリジウム酸カリウム溶液、塩化イリジウム溶液、塩化ルテニウム酸カリウム溶液、塩化ルテニウム溶液、硝酸銅溶液、塩化銅溶液、硝酸ニッケル溶液、塩化ニッケル溶液をそれぞれ40℃でゆっくり反応させクロロホルムに抽出したのち、水洗浄し、エバポレーションして、金レジネート、銀レジネート、パラジウムレジネート、ロジウムレジネート、イリジウムレジネート、ルテニウムレジネート、銅レジネート、ニッケルレジネートを得た。

厚さ1.2mm)上に実施例3で得た金レジネート、銀レジネートおよび銅レジネートを重量比で92:5:3のものに対し10%のタービネオールを加えて混合したものを、スクリーン印刷法で塗布し、室温(20℃)で10分間乾燥したのち、350℃で大気中で10分間焼成し、ついで水素ガス(酸素ガス50%含む)雰囲気中の電気炉で600℃で10分間焼成したところ、タングステン基板上に金、銀、銅の合金の0.5μmの厚さの均一な薄膜を形成できた。

ここで得た、タングステン基板上に形成した金、銀、銅の合金薄膜をテーピング法により密着強度を確認したところ全く剥がれることがなかった。

また、大気中で600℃で30分間加熱したところ、金、銀、銅の合金の薄膜を形成させた面は酸化することがなかったが、金、銀、銅の合金の薄膜を形成させなかった面はタングステンが酸化してしまった。

(実施例5)

タングステン基板に代えてモリブデン基板

上記で得たそれぞれの金属レジネートを熱分析して分解温度を測定したところ下記表-1のような結果であった。

表-1

金属レジネート	分解温度(℃)
金	210
銀	240
パラジウム	245
ロジウム	250
イリジウム	235
ルテニウム	240
銅	230
ニッケル	215

また、上記の金属レジネートを有機溶媒としてタービネオール、メントール、ジブチルカルビトールを用いてそれぞれ溶解したところ均一な溶液状となった。

(実施例4)

タングステン基板(25.4mm×25.4mm×

(25.4mm×25.4mm×厚さ1.2mm)を用いたほかは実施例4と同様に操作して金、銀、銅の合金の薄膜を形成させたところ、実施例4と同様の結果が得られた。

(実施例6)

実施例1と同様に金属レジネートを下記のような割合としたものを用いて塗布、乾燥、焼成したところ実施例1と同様の結果であった。

なお、密着強度、耐酸化温度試験も下記表-2のような結果であった。

[金属レジネートの種類と割合]

- ①白金レジネート90wt%-ロジウムレジネート10wt%
- ②白金レジネート85wt%-金レジネート15wt%
- ③白金レジネート90wt%-パラジウムレジネート10wt%
- ④白金レジネート90wt%-イリジウムレジネート10wt%
- ⑤白金レジネート85wt%-パラジウムレジネ

特開平4-41676 (4)

- ー10wt%-ルテニウムレジネート5wt%  
 ⑥金レジネート90wt%-ニッケルレジネート  
 10wt%  
 ⑦金レジネート90wt%-パラジウムレジネ  
 ート10wt%  
 ⑧白金レジネート85wt%-パラジウムレジネ  
 ート10wt%-銅レジネート5wt%  
 ⑨白金レジネート90wt%-ニッケルレジネ  
 ート10wt%

表-2

No	密着強度	耐酸化試験温度
①	はがれナシ	1000℃変化ナシ
②	はがれナシ	1000℃変化ナシ
③	はがれナシ	1000℃変化ナシ
④	はがれナシ	1000℃変化ナシ
⑤	はがれナシ	1000℃変化ナシ
⑥	はがれナシ	900℃変化ナシ
⑦	はがれナシ	1000℃変化ナシ
⑧	はがれナシ	600℃変化ナシ
⑨	はがれナシ	1000℃変化ナシ

(実施例7)

アルミナ基板上にタングステン1.0 $\mu$ mの膜が形成されている基板(25.4mm $\times$ 25.4mm $\times$ 厚さ1.2mm)に実えたほかは実施例1と同様に白金レジネートを塗布、乾燥、焼成して白金の薄膜を形成して密着試験と耐酸化性試験として酸素雰囲気中900℃で30分間加熱したところ、密着性も良く耐酸化性試験でもまったく異常は見られなかった。

(発明の効果)

本発明は、上記結果からも明確のように耐酸化性の金属または金属合金である貴金属を基とする金属レジネートを用いて、少量の有機溶媒で酸化しやすい金属上に塗布、乾燥、焼成するという極めて簡便な方法で耐酸化性に優れた薄膜を形成することができ、従来の高真空雰囲気においてのみ使用されてきた比較的酸化しやすいタングステンやモリブデンを酸化から保護するという目的から、技術の発展と信頼性の向上に大いに貢献するものである。